

PROCÉDÉ DE DESTRUCTION
DES
MATIÈRES ORGANIQUES
EN TOXICOLOGIE

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy
(MENTION PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 26 Juin 1924

PAR

AHMED SAFA EL-KATEB

Pharmacien de 1^{re} classe de l'Université de Damas (Syrie)

Ancien Chef du Laboratoire de Chimie d'Alep et de Transjordanie

Né à Alep, en 1899.

Examineurs de la Thèse. } MM. FAVREL, *Président*.
DOURIS, }
PASTUREAU, } *Juges*.

PARIS
LIBRAIRIE LE FRANÇOIS
91, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 91

1924

THÈSE
POUR LE DOCTORAT
EN PHARMACIE

Doyen : M. BRUNTZ, *, I, **, ●.

Assesseur : M. PASTUREAU, *, I, **.

Professeurs :

MM. FAVREL, *, I, **	Chimie organique.
GRÉLOT, *, I, **, ●	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *, I, **, ●	Matière médicale.
DOURIS, **, ●, déc. étrangère.	Toxicologie et Analyse chimique.
PASTUREAU, *, **	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, **	Histoire naturelle.
LASSEUR, **	Bactériologie.

Agrégé libre :

M. GIRARDET, I, **	Chimie et Toxicologie.
--------------------	------------------------

Chargés de cours :

MM. FAVREL, *, I, **	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, *, I, **, ●	Hydrologie.
DOURIS, **, ●, déc. étrangère.	Chimie biologique.
BRUNTZ, *, I, **, ●	Zoologie.
PILLOT, I, **	Physique.
BUSQUET, I, **	Pharmacodynamie.
VERNIER, I, **	Hygiène.
RENARD	Législation et Déontologie.

Conservateur des collections :

M. N.....

Chefs de travaux :

MM. CORDEBARD, **, ●	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique.
PILLOT, I, **, chargé des trav.	Physique.
N...	Micrographie.
VERNIER, I, **	Microbiologie et Parasitologie.
GILLOT, **	Pharmacie.

Secrétariat :

MM. BERTRAND, I, **	Secrétaire.
F. LAMBERT DES CILLEULS, *, **, I, **	Secrétaire honoraire.
ROVEL, I, **	Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A MON PERE

BÉCHIR EL-KATEB

Ancien Président de la Cour d'appel d'Alep.

En témoignage de ma profonde affection.

A MONSIEUR E. KOHN-ABREST
Docteur ès-Sciences,
Directeur du Laboratoire de Toxicologie
de la Préfecture de Police.

Hommage de vive reconnaissance et de
respectueux attachement!

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DOURIS

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

J'ai effectué ce travail au Laboratoire de Toxicologie à la Préfecture de Police (Paris), où j'ai été bien heureux de recevoir à mon tour l'accueil si cordial qu'ont reçu tant de chercheurs venant de toutes les parties du monde.

Il ne m'appartient pas de faire l'éloge du Laboratoire de Toxicologie; d'autres plus qualifiés l'ont fait et le feront encore, mais comme tous mes prédécesseurs j'ai le devoir d'acquitter mon tribut de reconnaissance à ce foyer de science française, où tant de progrès ont été accomplis.

J'exprime toute mon admiration à l'œuvre de savants comme J. OGIER, dont la mémoire est toujours précieusement conservée au Laboratoire, qui fut sa création.

Je prierai son digne successeur et ami M. KOHN-ABREST, d'agréer toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail et pour sa libérale hospitalité.

Je remercie également M. le Professeur DOURIS

d'avoir bien voulu accorder sa bienveillante attention à mes efforts et de m'avoir prodigué ses encouragements.

Que M. le Doyen BRUNTZ, ainsi que MM. les Professeurs FAVREL et PASTUREAU, de la Faculté de Pharmacie de Nancy, daignent agréer l'hommage de ma vive gratitude.

A tous ces Maîtres éminents, j'adresse l'expression de ma profonde gratitude et de ma sincère et durable reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à M. BOULIGAUD, dont les conseils m'ont été bien précieux, et à tous mes amis du Laboratoire, MM. le Docteur Allain, Delaunay, Dénichert, Paul, Ramel, Mousseron.

HISTORIQUE

Orfila dit, un jour, à son auditoire : « Si j'avais à faire un cours de toxicologie en une liure, je dirais aux experts ces seuls mots : Défiez-vous de la matière organique. En effet, lors de la recherche des poisons d'origine minérale généralement englobés dans une énorme quantité de matières organiques (tissu musculaire, viscères, tissus osseux, cartilagineux, liquides divers de l'organisme), sorte de gangue organisée qu'on rencontre à peu près constamment dans les recherches toxicologiques, il devient absolument nécessaire, soit pour les essais qualitatifs, soit pour les dosages, d'isoler de cette gangue les produits qu'on se propose de déterminer. » (Denigés, *Chimie analytique*).

L'expert doit donc, dans ce cas, procéder à la destruction de la matière organique.

Une énumération chronologique des méthodes préconisées montrera l'harmonie qui existe entre l'évolution chimique, d'une part, et le perfectionnement de ces méthodes, d'autre part.

Avant 1840, on traitait les organes par un dissol-

vant, généralement alcool ou eau bouillante, qui devait s'emparer du toxique et le séparer des matières étrangères. Il est inutile de dire à quels résultats désastreux on arrivait.

En 1830, Rapp, après dessiccation des matières animales, les projetait par fragments dans un creuset porté au rouge et contenant de l'azotate de potasse.

Devergie, en 1841, traite les matières par une solution concentrée de potasse à l'alcool; puis, après ébullition et liquéfaction de la masse, le tout est additionné d'un poids égal d'azotate de calcium et calciné avec précaution.

En 1838, Duflos et Millon avaient indiqué le principe de la méthode qui servit à édifier le procédé de Frésenius et Babo.

En 1841, Flandin et Danger opèrent la destruction au moyen de l'acide sulfurique.

Jacquelin (1843) fluidifie la matière et la soumet à un courant de chlore.

En 1844, la méthode de Frésenius et Babo, utilisent le chlore, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse.

En 1847, Wœhler emploie la potasse, puis après saturation par l'acide chlorhydrique, utilise un courant de chlore.

La même année, Wœhler et Siebold, après traitement par l'acide nitrique et neutralisation, terminent par une déflagration au nitrate de potasse.

En 1848, Filhol préconise l'attaque des matières par un mélange d'acide sulfurique et nitrique.

En 1849, Abreu recommande l'emploi du chlorate de potasse, après une digestion chlorhydrique de la substance à détruire.

En 1858, Schneider et Fyfe ajoutent à l'acide sulfurique du chlorure de sodium et opèrent en vase clos.

Liebig et Ludwig (1857) terminent l'opération ci-dessus en distillant avec de l'acide chlorhydrique.

Malagutti et Sarzeau (1851) utilisent l'action de l'eau régale.

Bechamp (1861) modifie ce procédé.

Sönnenschein (1867), puis Kaiser (1875) utilisent la méthode de Schneider en la modifiant.

Verryken (1872) propose l'emploi de l'oxygène pour aider à la combustion.

Fischer (1881) emploie la distillation avec le perchlorure de fer pour achever le traitement chlorhydrique.

Pouchet (1881) attaque les matières avec un mélange d'acide nitrique et de bi-sulfate de potassium.

A. Gautier, en 1872, propose l'emploi raisonné des acides sulfurique et nitrique. Il perfectionne sa méthode en 1899, puis en 1903.

Villiers (1896) additionne le mélange à détruire d'un sel de manganèse qui agit comme catalyseur.

J. Ogier (1899) établit la méthode de destruction à froid par le chlorate de potasse et le gaz chlorhydrique.

Meillère (1902) additionne de bi-sulfate de potasse le mélange nitroso-sulfurique.

Deniges (1901), s'inspirant de l'idée de Villiers, détruit la matière organique par les acides sulfurique et nitrique, en présence de permanganate de potasse.

Czafski et Kippenbey utilisent l'addition du manganèse aux acides chlorhydrique et nitrique.

Schlagenhaufen et Pagel, en 1900, font acte de novateurs en employant le chlorure de chromyle.

Bruylants (1902) substitue au chlorate de potasse en cristaux, le même sel en comprimés.

G. Bertrand (1903) brûle la matière organique dans la bombe calorimétrique de Berthelot, au sein d'oxygène sous pression.

Deniges (1903) modifie son procédé et décrit l'appareil nécessaire.

Duyk (1904) calcine la substance avec son demi-poids de pierre ponce pulvérisée.

Moreau (1901) indique la formule nitratée pour opérer une bonne destruction.

Mouthulé, puis Geneuil (1904), surtout pour la recherche de l'arsenic, utilisent l'incinération après addition de magnésie légère.

Kerbosch (1909) pulpe la matière organique avant de la soumettre à l'action du mélange nitroso-sulfurique.

Breteau (1911), au mélange nitroso-sulfurique, adjoint l'action de catalyseurs tels que le sulfate de cuivre de manganèse, même de sulfate de mercure.

A. Gautier et Claussmann (1917) emploient l'incinération en présence de chaux.

Billeter (1919), par action des acides sulfurique et nitrique neutralisation d'un résidu avec le carbonate de soude, évaporation et dessiccation à sec pour la recherche de l'arsenic avec un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium.

En 1920, Kohn-Abrest, dans la recherche de l'arsenic, calcine, avec un mélange déterminé, de magnésie et de nitrate de magnésie.

Enfin ce procédé de calcination avec addition de magnésie fut appliqué par Labat, dans la recherche du brome, et par Bourget, dans la recherche de l'iode, à la destruction des substances organiques.

Carius, pour la recherche des halogènes utilise l'acide azotique fumant de densité 1,52, et l'addition d'un sel d'argent.

PREMIERE PARTIE

Exposé des principales méthodes de destruction des matières organiques

Nombreuses sont les méthodes proposées pour arriver à ce but, une classification semble s'imposer afin d'en faciliter l'exposé.

Nous décrirons donc les méthodes qui emploient l'oxygène : si l'oxygène est libre, citons les combustions en présence de l'air, ou d'oxygène pur. Si l'oxygène est combiné, mentionnons l'emploi de l'acide azotique, puis des azotates. Ensuite l'acide sulfurique, les bi-sulfates, la potasse caustique, les halogènes, le brome, le chlore, soit libre soit comprimé (acide chlorhydrique et chlorate de potasse, acide chlorhydrique et bi-chromate de potasse).

Un procédé qui, à première vue, semble le plus simple, est la calcination, mais l'incinération de grandes masses viscérales exige une dessiccation préalable et une conduite délicate de la marche du feu, afin d'éviter la fusion des carbonates alcalins qui engloberaient les parties non encore brûlées. Ce pro-

cédé expose à des pertes et est à rejeter lors de la recherche du plomb, du zinc, du mercure, de l'arsenic, de l'antimoine. Il est excellent dans le cas de recherche du cuivre, de l'argent si l'on n'opère que sur de petites quantités de matières premières.

Verryken⁽¹⁾ brûle, dans un tube de verre peu fusible, au milieu d'oxygène sec, 5 à 10 gr. de matières desséchées, le chauffage doit être conduit lentement, c'est-à-dire ne chauffer la partie renfermant la substance organique que lorsque les deux autres parties du tube à combustion sont déjà rouges; l'appareil est terminé par un tube à boule contenant de l'eau distillée. Après destruction et refroidissement, on lave l'appareil avec de l'acide azotique concentré chaud, puis avec l'eau du laveur à boules. La liqueur ainsi obtenue est traitée par les méthodes habituelles. L'auteur trouve ainsi des fractions de milligrammes de cuivre, de plomb, de mercure et d'arsenic.

Wersowickz⁽²⁾ a contrôlé ces résultats et confirmé les chiffres de l'auteur.

Breteau et Leroux⁽³⁾ emploient un procédé similaire. La matière placée dans une nacelle est vaporisée par chauffage du tube sous la nacelle dans un courant d'oxygène, lequel entraîne les vapeurs sur une spirale de platine portée à l'incandescence où la combustion se parachève.

(1) *Journ. de Pharm. d'Anvers*, 1872, pp. 193 et 241.

(2) *Arch. f. Pharm.*, 1879, t. IV, p. 348.

(3) *Bull. Soc. Chimiq.*, IV, t. III, n° 15.

Schloësing, Alquier ⁽¹⁾ avaient antérieurement indiqué des procédés analogues.

Bertrand ⁽²⁾, à propos de ses recherches sur l'arsenic normal, emploie l'oxygène sous pression dans une combustion calorimétrique. Il a utilisé la bombe calorimétrique de Berthelot; cette bombe était en platine et la combustion s'effectuait dans une petite capsule de 4 cm. de diamètre et d'un demi de profondeur. La substance était allumée par une mèche de fulmicoton, mise en ignition par un courant électrique. L'oxygène était comprimé à 30 atmosphères. Les produits de la combustion d'une série d'échantillons étaient accumulés dans la bombe. L'auteur n'opérait que sur 4 à grammes de matières.

Un autre genre de destruction est de faciliter la combustion par l'addition ménagée de nitrate de potasse. Citons le procédé d'Orfila (entrevu par Kapp) et perfectionné par Wœhler et Siebold.

Wœhler et Siebold ⁽³⁾ chauffent les matières organiques avec leur poids d'acide nitrique; on neutralise par de la potasse caustique, puis on additionne la masse d'un poids égal au poids de la matière supposée sèche, d'azotate de potasse. (Gauthier de Claubry employait l'azotate de calcium). On évapore à sec en remuant constamment. Le résidu bien desséché est introduit par petites portions dans un creuset en porcelaine préalablement chauffé au rouge; ce n'est que

(1) *Encyclopédie Chim.* Frémy, *Chimie agricole*, p. 224.

(2) *Bull. Soc. Chimiq.*, 3^e t. XXIX, p. 922.

(3) *LEHRBUCH, Der gerichtlichen Medicin*, Berlin, 1847.

lorsque la déflagration a eu lieu qu'il faut introduire une nouvelle quantité de mélange; on ajoute, au besoin, de l'azotate pulvérisé pour que l'oxydation soit aussi complète que possible. Pour éviter une trop grande accumulation de sels alcalins dans le résidu, on pourrait employer l'azotate d'ammonium.

Cette méthode détruit bien les corps gras, mais on a à redouter la volatilisation du mercure; le résidu (qui renferme les métaux à leur degré supérieur d'oxydation) est traité par l'eau bouillante, on a ainsi, en solution, les arséniates, antimoniates, stannates, chromates, les sels de plomb et de zinc en combinaisons potassiques. Seuls les oxydes de bismuth, de cuivre, l'or et l'argent restent insolubles.

Pour faciliter la combustion à l'air libre, c'est-à-dire la minéralisation du tissu par destruction de tous les composés organiques, on incorpore divers oxydes : chaux, chaux sodée, mousse de platine, nitrates alcalins ou magnésie.

Pour la recherche particulière de l'arsenic, Mouthulé ⁽¹⁾ adjoint la magnésie à l'action de l'acide nitrique.

Geneuil ⁽¹⁾ recommande l'emploi de la magnésie calcinée légère.

Arm. Gautier et Claussmann ⁽²⁾ l'emploi de la chaux.

(1) *Ann. de Ch. analyt.*, 1904, p. 308.

(1) GENEUIL, *Thèse Ecole de Pharm. de Bordeaux*, 1903.

(2) *Comptes rendus*, 1917.

Kohn Abrest ⁽³⁾ utilise la magnésie et le nitrate de magnésie.

Moreau ⁽⁴⁾ le nitrate de potasse additionné de carbonates de potasse et de soude.

Mentionnons la présence de la pierre ponce en poudre pour faciliter l'oxydation et la combustion.

Mais ces procédés ne peuvent être utilisés que dans des cas assez restreints; un des poisons les plus redoutables, le mercure, disparaît complètement lors de l'emploi d'une semblable méthode.

Méthode de Pouchet ⁽⁵⁾. — Pouchet attaque les matières à détruire avec un mélange d'acide nitrique et de bi-sulfate de potassium. Ce dernier a pour but de prévenir l'inflammation spontanée du mélange; il forme des combinaisons doubles, stables, et évite ainsi la perte par volatilisation partielle de composés réductibles par le charbon à température élevée (sels de plomb, de mercure).

On obtient une masse charbonneuse que l'on épuise à chaud par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; la solution filtrée renferme l'arsenic et l'antimoine. Les autres métaux toxiques : plomb, cuivre, mercure restent fixés par le charbon.

Ce dernier est attaqué par le sulfate acide de potassium et l'acide sulfurique. On finit la destruction par l'addition de cristaux de nitrate de potasse, on

(3) *Ann. de Ch. analyt.*, 1921, p. 101.

(4) MOREAU, *Thèse Fac. de Lyon*, 1901.

(5) POUCHET, *C. R.*, Janvier 1881.

obtient un liquide peu coloré renfermant les métaux à l'état de sulfates.

Ce procédé donne de bons résultats, mais les opérations sont assez longues pour arriver à la destruction totale du charbon, la mousse, au début est abondante et la marche de l'opération doit être surveillée pour déterminer le moment où l'on doit cesser de chauffer en présence d'acide nitrique.

**Procédé de destruction des matières organiques
par le chlorure de chromyle.**

Son application en toxicologie par M. PAGEL ⁽¹⁾

En s'inspirant du mode de dosage de la glycérine par l'acide chromique et de la transformation de l'acide arsénieux en chlorure en présence de chlorure de sodium et de l'acide sulfurique, l'auteur a combiné les deux réactions et a fini par oxyder la matière organique par ce mélange additionné de bichromate de potasse.

Une cornue tubulée, chauffée au bain de sable et reliée à un ballon-récepteur refroidi par un courant d'eau, ce ballon est lui-même relié à deux flacons de 250 cc. de capacité à moitié remplis : le premier d'eau distillée, le second de solution de potasse à 1 %.

(1) *Union pharmaceutiq.*, 31 juillet 1900, p. 269.

Pour 100 gr. de matière suspecte, introduits dans la cornue, on ajoute 30 à 40 gr. d'un mélange de deux parties de chlorure de sodium et une partie de bichromate de potasse; on verse ensuite peu à peu 40 à 50 cc. d'acide sulfurique pur, la matière se carbonise et il se forme de l'acide sulfureux, la couleur passe du jaune au vert.

A la fin de l'opération, l'excès d'acide distille, et il reste, dans la cornue, du bisulfate de soude et du sulfate de chrome. En chauffant davantage, le bisulfite oxyde tout le charbon et la cornue contient un beau sel vert, insoluble dans l'eau et répondant à la formule $(\text{So}^4)^3 \text{Cr}^2 3 \text{So}^4 \text{Na}^2$, corps analogue à celui que M. Etard a préparé par fusion du chlorure de chrome violet avec le sulfate de potasse.

Si les matières suspectes renferment de l'arsenic, de l'antimoine, du mercure, on le retrouve sous forme de chlorure dans le récipient.

Le plomb, le cuivre et le baryum restent dans la cornue. Pour isoler les poisons recueillis dans le récipient, on chasse l'acide sulfureux par la chaleur, et on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré; on procède à la recherche de l'arsenic par l'appareil de Marsh. Pour l'antimoine et le mercure on suit les procédés classiques.

Ce procédé a permis à M. Pagel de retrouver dans les urines la majeure partie de l'arsenic introduit dans l'économie par voie hypodermique; de nombreux essais faits avec le cacodylate de soude lui ont fourni des résultats satisfaisants.

Le procédé au chlorure de chromyle paraît d'une application générale et présente les avantages de ne pas laisser trace de charbon et de ne pas entraîner de perte de substances toxiques.

**Nouvelle méthode de destruction rapide
des matières organiques, de M. Paul DURET ⁽¹⁾**

Cette méthode est basée sur la production à l'état naissant d'oxygène fortement ozonisé, au moyen de persulfate d'ammoniaque en milieu acide.

Il est difficile d'affirmer exactement par quel processus a lieu l'oxydation des matières organiques, en raison de la très grande complexité des réactions qui s'opèrent au contact des diverses substances en présence.. Sans doute y a-t-il d'abord mise en liberté d'acide persulfurique qui, très instable, peut se décomposer en acide sulfurique avec mise en liberté d'oxygène ozonisé; ou s'hydrolyser en donnant naissance à de l'acide monopersulfurique (acide de Caro) qui, en présence de l'eau et de la chaleur, peut produire de l'acide sulfurique et de l'oxygène ozonisé. Quoi qu'il en soit, cette production, à l'état naissant, d'oxygène fortement ozonisé a pour effet la combustion rapide et totalité de la matière organique en contact.

(1) *C. R. Ac. Sc.*, T. 167, n° 3, p. 129.

Voici le mode opératoire :

Dans un ballon en verre, d'une capacité au moins cinq fois supérieure au volume occupé par la substance immergée dans quantité suffisante d'eau distillée contenant 10 % d'acide sulfurique pur, on ajoute 10 à 20 gr. de persulfate d'ammoniaque cristallisé, on mélange le tout et l'on chauffe au brûleur Bunsen.

Quand le liquide approche de son point d'ébullition, une mousse abondante se produit qui s'affaisse rapidement et fait place à un dégagement gazeux régulier.

Dans le cas où cette effervescence deviendrait trop grande et menacerait de déborder du ballon, on devra ralentir ou même enlever le feu pendant quelques minutes, puis porter de nouveau le liquide à l'ébullition. Lorsque le dégagement gazeux diminue, retirer le ballon du feu et ajouter 10 à 20 gr. environ de persulfate, remettre sur le feu et répéter cette addition dans les mêmes conditions que précédemment, tant que le liquide tend à brunir. Finalement, quand le dégagement gazeux a cessé et que le résidu reste incolore, retirer le feu dès que les vapeurs blanchâtres d'acide sulfurique apparaissent à la surface du liquide. Après refroidissement, ajouter avec précaution de l'eau distillée pour dissoudre la masse cristalline formée et rechercher dans cette solution métaux ou métalloïdes (arsenic, antimoine).

Cette méthode, absolument générale, permet d'arriver aisément à la disparition totale de toute trace de matières organiques contenues dans les urines, les

cheveux, les poils, et s'applique parfaitement à la destruction de corps réputés difficiles à attaquer tels que les sucres, les corps gras, la glycérine et les produits cacodyliques.

Nous avons, dit l'auteur, appliqué ce procédé spécialement à la recherche de l'arsenic et du mercure dans les urines. Pour cela 100 cc. d'urine contenant 10 gr. d'acide sulfurique et 10 gr. de persulfate d'ammoniaque cristallisé sont portés à l'ébullition, puis additionnés de persulfate, comme il est indiqué précédemment jusqu'à ce que le liquide ne brunisse plus, (soit 25 à 50 gr. de persulfate suivant les urines), ce qui demande une demi-heure. Pratiquement, il n'est même pas nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à ce qu'il se produise des fumées blanches d'acide sulfurique; il nous a suffi d'ajouter rapidement et successivement par fractions 50 gr. de persulfate dans cette prise d'essai et de prolonger l'ébullition jusqu'à cessation de dégagements gazeux pour obtenir en un quart d'heure environ la destruction des matières organiques.

Cette méthode, dit l'auteur, présente les avantages :

1° D'une manipulation simple et facile ne nécessitant aucun appareil spécial (pas de dégagement de vapeurs nitreuses ou chlorées, l'odeur ozonée étant peu gênante);

2° D'une exécution rapide et sûre, la matière organique étant complètement oxydée, sans crainte de pertes de substances par projection comme lors des calcinations.

Méthode de FRESENIUS et BABO

Aux matières finement divisées, on ajoute un poids égal d'acide chlorhydrique pur, on chauffe au bain-marie et dans le mélange, on projette, par petites portions de 1 à 2 gr. de chlorate de potasse; on poursuit cette addition tant que la destruction continue. La fin de l'opération est indiquée lorsque la liqueur jaune obtenue ne fonce plus par un chauffage de vingt minutes.

Il faut éviter avec soin la présence de l'alcool qui provoquerait des explosions.

Procédé OGIER ⁽¹⁾

Les viscères broyés sont délayés dans l'eau de manière à former une bouillie fluide et introduits dans un grand ballon de 3 litres. On ajoute au mélange un excès de chlorate de potasse, généralement le dixième du poids des viscères ⁽²⁾. Sur le col du ballon s'ajuste un rodage à l'émeri portant un tube de sûreté,

(1) *Chimie toxicologique*, de J. OGIER et KOHN-ABREST, 1924, Tome I.

(2) Il est bon d'ajouter, comme le conseille M. Kohn-Abrest, au lieu d'eau et de chlorate séparément, le chlorate dissous dans l'eau chaude et de verser la solution encore chaude dans le ballon contenant les organes.

un tube plongeant qui amène le gaz chlorhydrique et un tube adducteur.



Appareil Ogier.

Le gaz résulte de l'action de l'acide sulfurique pur, tombant goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique pur légèrement chauffé. Ce gaz traverse un flacon laveur renfermant de l'acide chlorhydrique liquide, puis, par un robinet à trois voies, dont une branche plonge dans un flacon rempli d'eau, arrive dans le ballon contenant les matières à détruire. Enfin le tube abducteur de ce ballon communique avec une grande éprouvette remplie d'eau où se condenseront

les traces de chlorures volatils qui pourraient être entraînées par une attaque vive du chlorate de potasse.

Les gaz colorés et le chlore ainsi mis en liberté agissent en vase clos; la température du ballon s'élève, on doit agiter constamment. Si l'opération est bien conduite, il ne se perd pas de chlore et l'atmosphère du ballon reste incolore. Le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux doit être arrêté dès que les vapeurs jaunes apparaissent dans le ballon; l'attaque continue d'elle-même et il se dégage de l'acide carbonique qui barbotte dans l'éprouvette terminale.

On détruit ainsi, en moins d'une demi-heure, 1.000 à 1.500 grammes de viscères.

Ce mode opératoire fut appliqué par les auteurs à plus d'un millier d'expertises, mais, comme l'a fait remarquer M. Kohn-Abrest, il ne détruit pas les cacodylates ⁽¹⁾.

Procédé de GRAHAM

Sur les matières desséchées et portées à 60, 80°, on faisait agir l'acide nitrique par petites portions jusqu'à équivalence du poids avec la substance traitée; on obtenait ainsi un charbon qui était traité par l'eau régale et puis épuisé par l'eau bouillante. Cette opération était dangereuse à cause des projections lors

(1) *Traité de Chimie Toxicologique*, 2^e édition.

de la fin du traitement et mauvaise comme rendement.

Filhol (1848) facilite l'action de l'acide nitrique par l'addition pour cent de cet oxydant, de 15 à 20 gr. d'acide sulfurique.

On arrive ainsi à la méthode de Flandin et Danger.

Les matières privées d'eau par évaporation sont introduites dans une capsule avec le quart de leur poids d'acide sulfurique concentré, on chauffe, il se produit une masse noire que l'on dessèche avec précaution. Le charbon obtenu est mouillé avec de l'acide azotique, on évapore de nouveau à siccité pour chasser l'acide azotique et on épuise par de l'eau distillée le charbon broyé.

Orfila et Jacquelin ont montré qu'en présence du chlorure de sodium des matières organiques, il se perdait une certaine quantité d'arsenic à l'état de chlorure volatil.

Bérard remédie à cet inconvénient en opérant en vase clos, mais la mousse gêne considérablement la marche de l'opération.

Schneider ⁽¹⁾ modifie la méthode en employant un mélange d'acide azotique et sulfurique.

Chittenden et Donaldson ⁽²⁾ ont perfectionné le procédé en chauffant à 160° la masse traitée par l'acide azotique; on porte ensuite à 180°, puis on ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfurique. Après une réaction tumultueuse, on chauffe de nou

(1) GERICHICHE, *Chimie*, p. 17.

(2) *Americ. Chem. Journ.*, t. II, N° 4.

veau à 180°, on additionne d'acide nitrique et on termine par une température de 200°.

Armand Gautier indique le procédé suivant : « 100 gr. de matières animales coupés en morceaux sont introduits dans une grande capsule de porcelaine. On additionne de 30 gr. d'acide nitrique et on chauffe modérément; la masse se liquifie, prend un ton orangé; on retire la capsule du feu et l'on ajoute 5 gr. d'acide sulfurique, la masse brunit; on chauffe jusqu'à apparition de vapeurs d'acide sulfurique. On laisse tomber goutte à goutte 10 à 12 gr. d'acide nitrique, la masse se liquéfie à nouveau et on a un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. La température s'élève; un commencement de carbonisation et l'apparition de vapeurs blanches indiquent la fin de l'opération. Le tout est refroidi, pulvérisé et épuisé par l'eau bouillante et traité par des méthodes classiques.

Procédé de MILLON ⁽¹⁾

On divise la matière en fragments assez petits pour les introduire avec facilité dans une cornue de verre tubulée; on introduit un poids d'acide sulfurique au moins quadruple du poids de la matière non desséchée; on chauffe doucement jusqu'à désagréga-

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3^e série, T. 46, p. 161, année 1864.

tion ou dissolution dans l'acide sulfurique; puis on fait tomber par la tubulure de la cornue, à l'aide d'un entonnoir allongé de l'acide nitrique peu à peu et on élève la température.

A chaque addition d'acide nitrique, il se fait une décoloration sensible, mais par l'action de la chaleur, la liqueur sulfurique reprend très vite une teinte plus foncée. Les additions d'acide nitrique sont continuées aussi longtemps que le liquide se colore, et l'on obtient une dissolution renfermant un excès d'acide sulfurique que l'on achève de chasser par la chaleur.

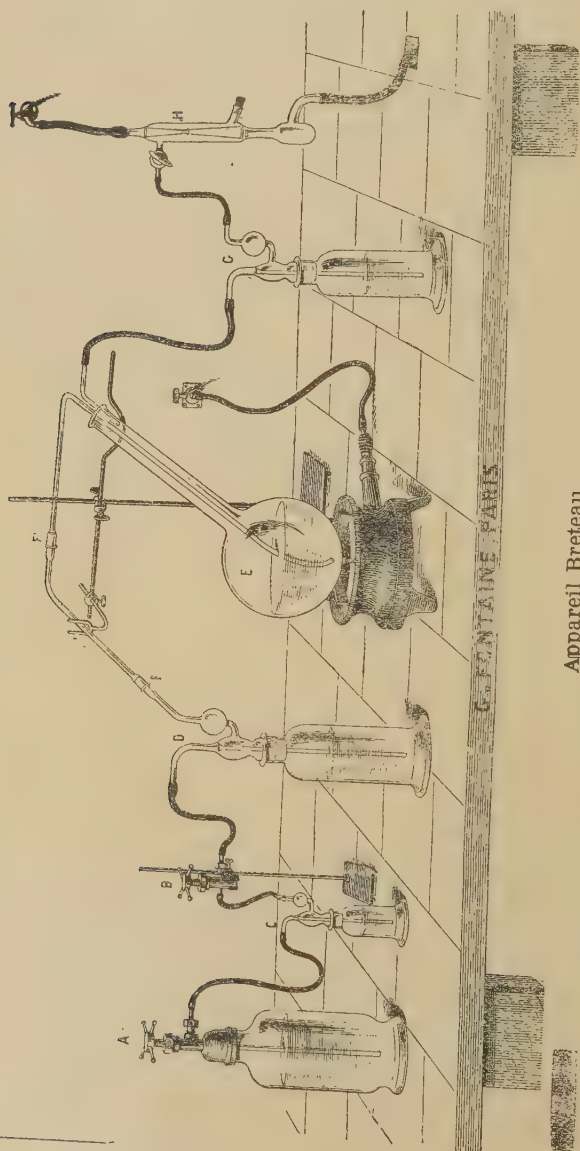
Le résidu, purement salin, est blanc, tout à fait exempt de charbon et son analyse est ramenée aux conditions les plus simples de l'analyse minérale.

En ménageant l'action du feu à la fin de l'opération, l'arsenic et le mercure se retrouvent dans le résidu ainsi que les autres métaux.

A la rigueur, une cornue de verre peut suffire à l'évaporation et, dans ce cas, il est facile de condenser dans un ballon les produits de la réaction et d'éviter de les répandre dans l'air.

Les carbonates, chlorures, bromures, iodures, ainsi que les sels à acides organiques que peut renfermer la substance à détruire, se retrouvent dans le résidu à l'état de sulfate.

Méthode de destruction complète des matières organiques,
de M. Pierre BRETEAU ⁽¹⁾



Appareil Breteau.

(1) *Bull. de Soc. Chimiq.*, 4^e série, tome IX.

J'ai pensé, dit l'auteur, qu'en substituant dans le procédé de Millon les vapeurs nitreuses elles-mêmes à l'acide azotique, non seulement on pourrait éviter le bris trop fréquent de l'appareil, mais encore que l'oxydation des matières organiques serait réalisée plus aisément et plus rapidement, puisqu'elle serait effectuée par l'acide nitrososulfurique incessamment reformé et agissant à la température d'ébullition de l'acide sulfurique monohydraté, l'apport incessant d'eau par l'acide azotique étant évité.

La méthode permet la destruction complète d'assez grandes quantités de matières organiques en un temps relativement court; elle offre une facilité très grande dans la conduite des opérations dont la surveillance est réduite au minimum.

On introduit 300 gr. d'organe, suffisamment divisé dans un ballon E de quartz, ou de verre d'Iéna de deux litres, et l'on ajoute 300 cc. d'acide sulfurique pur ($d=1.84$). Il est avantageux d'ajouter en outre 0 gr. 20 de sulfate de cuivre (ou de manganèse ou de mercure ou d'azotate d'argent, ou bien encore d'anhydride vanadique).

Un tube FF' de quartz ou de verre conduit au fond du ballon un courant de vapeurs nitreuses. Celles-ci sont très commodément produites par le courant de gaz sulfureux, provenant de la détente en A de l'anhydride liquide dans 0 l. 500 d'acide azotique ($d=1.39$) contenu dans un laveur D de Durand.

On règle l'arrivée de l'anhydride sulfureux et ainsi, suivant les besoins, le courant de vapeurs

nitreuses. Des tampons de coton de verre disposés dans les branches du laveur arrêtent les vésicules liquides qui pourraient être entraînées. Un petit laveur sert à retenir les gouttelettes d'anhydride sulfurique.

Le ballon contenant les matières et l'acide sulfurique est chauffé doucement sur un petit réchaud à gaz, et le courant de vapeurs nitreuses est réglé de manière qu'elles colorent, d'une façon permanente, l'atmosphère du ballon. Puis on procède à la destruction progressive, comme s'il s'agissait d'un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl. Les matières se liquéfient d'abord, de la vapeur d'eau se dégage, un peu de mousse se produit; ensuite les matières se carbonisent, le liquide sulfurique noircit et les vapeurs blanches d'anhydride sulfurique apparaissent.

A partir de ce moment, on règle le chauffage de telle sorte que le liquide sulfurique noir soit maintenu en ébullition, sans cependant qu'il y ait un dégagement exagéré de vapeurs blanches hors du ballon.

Si on prévoyait un manque d'acide sulfurique, il suffirait, après avoir laissé refroidir, d'en ajouter 50 cc. et l'on maintient toujours pendant cette destruction un afflux suffisant de vapeurs nitreuses.

Les vapeurs acides qui se dégagent du ballon sont évacuées dans une hotte à tirage ou aspirées par une trompe H à eau, après avoir traversé un laveur G contenant une solution alcaline.

La destruction des matières se poursuit, les parcelles de charbon ou même les goudrons et les cokes

accidentellement formés disparaissent et le liquide acide s'éclaircit peu à peu absolument comme s'il s'agissait d'une destruction par la méthode de Kjeldahl, où la petite quantité de mercure utilisée comme catalyseur serait remplacée par un peu d'acide nitroso-sulfurique incessamment reconstitué.

Toute cette dernière partie des opérations est la plus longue, mais elle s'effectue presque sans surveillance une fois le chauffage et le courant de gaz réglés.

On obtient finalement un liquide incolore, ou tout au plus jaune paille, qui, s'il y a lieu, est concentré dans une capsule de platine.

Il convient donc, avant de reprendre par l'eau, d'ajouter quelques cristaux de sulfate d'ammoniaaque ou d'urée au liquide sulfurique concentré et chaud.

Ce liquide est traité selon les procédés habituels de recherche des poisons minéraux.

Les sulfates insolubles éventuellement formés sont recueillis et examinés.

Le foie, le cerveau, les cheveux, le sang, les intestins, le cœur, le rein, etc... sont aisément détruits.

Il faut environ quatre heures pour détruire 300 gr. d'organes; on use 100 à 150 gr. d'anhydride sulfureux, le demi-litre d'acide nitrique peut servir pour quatre ou cinq destructions, il contient alors une très grande quantité de sulfate acide de nitrosyle, la vapeur nitreuse pourrait en être complètement dégagée en y faisant tomber de l'eau goutte à goutte.

L'inconvénient du procédé paraît dû à la grande

quantité d'acide sulfurique mise en œuvre. D'autre part, l'emploi d'un catalyseur métallique, dans une recherche de poisons minéraux, n'est pas toujours indiqué ⁽¹⁾.

Méthode de DENIGES pour la destruction des matières organiques

200 gr. de substance en fragments grossiers sont introduits dans une capsule de porcelaine de 2 litres avec 160 cc. d'acide azotique à 40° B ($d = 1.39$ à 1.40) et 2 cc. de permanganate de potasse à 1 %. La capsule étant posée sur un disque de tôle de 2 à 3 mm. d'épaisseur, 11 à 12 cm. de diamètre et perforé au centre d'un orifice de 5 cm. de diamètre.

On chauffe avec un brûleur Bunsen, après une demi-heure, la désagrégation est complète et la mousse du début fait place à un tranquille ébullition.

On ajoute 160 cc. d'eau distillée et on maintient à une douce ébullition, qu'on maintient dix minutes environ. Enlever du feu et faire flotter la capsule sur l'eau froide jusqu'à solidification des graisses, on décante le liquide dans un entonnoir sur un petit

(1) Voir OGIER et KOHN-ABREST, *Traité de Chimie toxicologique*, Tome I, p. 472.

tampon de laine de verre ⁽¹⁾. Verser sur le résidu graisseux 80 cc. d'eau bouillante, agiter jusqu'à fusion et division complète de la graisse dans le liquide. Laisser refroidir, puis décanté sur le tampon de même laine de verre, répéter l'opération une seconde fois. Laver à deux reprises à l'eau froide, avec 40 cc. chaque fois.

Tous les liquides de décantation et de lavage sont recueillis dans une capsule de 2 litres; on ajoute 8 cc. d'acide sulfurique pur, on couvre avec un entonnoir à col coupé près de l'évasement et disposé suivant la figure; puis on porte à l'ébullition jusqu'à réduction à 200 cc.

Chaque centimètre cube de liquide finalement obtenu équivaut à 1 gramme de substance à détruire.

L'auteur, lors de la recherche du mercure, arrête la destruction à ce moment, l'action ultérieure de l'acide sulfurique pouvant entraîner des pertes sérieuses.

Pour la destruction définitive, on prend 100 cc. du liquide représentant 100 gr. de matières, on les place dans une capsule de 1 litre, ajouter 16 cc. d'acide sulfurique et, recouvrant de l'entonnoir ci-dessus, on fait bouillir doucement. Les vapeurs nitreuses disparaissent, la masse brunit, se boursoufle et les fumées blanches apparaissent. On enlève aussitôt du feu, on soulève l'entonnoir avec une forte pince et on fait écouler par mince filet tout autour des parois de la

(1) Comme le verre contient souvent du plomb, il est préférable d'employer un tampon d'amiante calcinée.

capsule 10 cc. d'acide nitrique; un torrent de vapeurs nitreuses se dégage; après cessation de l'effervescence, on chauffe à nouveau jusqu'à boursoufflement et apparition de fumées blanches. On ajoute alors, dans les mêmes conditions que précédemment, 10 cc. d'acide azotique; on réitère une dernière fois cette opération, mais avec 5 cc. d'acide azotique.

Cela fait, on couvre de l'entonnoir, puis on chauffe le mélange jusqu'à ce que la masse soit d'un jaune brun nettement accusé.

A ce moment, on introduit un entonnoir de verre à longue tige capillaire, par la partie rétrécie du grand entonnoir et avec un flacon-siphon qu'on penche plus ou moins avec un petit plan incliné en bois placé sous son fond, on fait tomber d'une manière continue et goutte à goutte de l'acide azotique dans le liquide brun ou noir de la capsule, maintenu au voisinage de l'ébullition. La vitesse des affusions sera au début de XL à LX gouttes par minute, puis moitié moins rapide quand la teinte du liquide se sera fortement affaiblie. On continuera ainsi l'attaque du contenu de la capsule jusqu'à ce qu'il soit complètement décoloré: le volume du résidu sera généralement de 12 à 15 cc.

Après refroidissement, il sera additionné de 60 à 70 cc. d'eau porté à l'ébullition, refroidi et amené à un volume de 100 cc.; chaque centimètre cube du nouveau liquide représentera encore 1 gr. de matière organique.

Quant aux graisses résiduelles, on peut, après desiccation suffisante, soit les dissoudre dans le chloro-

forme et, après filtration et lavage, évaporer la solution, ce qui fournira la quantité de graisses contenues dans le poids de matières organisées mises en œuvre, car l'expérience démontre qu'elles ne changent pas sensiblement de poids durant l'attaque, soit les détruire à part intégralement.

Dans ce dernier cas, à chaque portion de 10 gr. de corps gras, il faut ajouter 25 cc. d'acide sulfurique pur, chauffer jusqu'à formation d'une masse noire à peu près homogène, enlever le feu, ajouter 10 cc. d'acide azotique et continuer la même série d'opérations qui a été développée plus haut.

DEUXIEME PARTIE

Procédé de l'auteur pour la destruction des matières organiques

Parmi tous les procédés de destruction des matières organiques que nous avons énumérés ci-dessus, ceux qui mettent en œuvre l'action combinée de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, retiennent particulièrement l'attention du chimiste toxicologiste, en raison de leur simplicité.

Le mode opératoire de Denigés (sans catalyseur toutefois) est généralement considéré, à juste raison, comme le meilleur.

Toutefois, le procédé de Denigés présente l'incommodité de déverser, dans le laboratoire, des torrents de vapeurs nitreuses et de fumées d'acide. L'opération est la plupart du temps longue (car il faut séparer les matières grasses) est très pénible. D'autre part, si la destruction intégrale de la matière viscérale est assez généralement obtenue, du moins certains composés

organiques de l'arsenic, tels les *cacodylates*, ne sont pas toujours détruits.

Nous avons donc cherché à effectuer la destruction intégrale de la matière organique, y compris la décomposition des *cacodylates*, par actions combinées des acides nitriques et sulfuriques, mais de manière à éviter les déversements d'acide, notamment les vapeurs nitreuses, dans l'atmosphère.

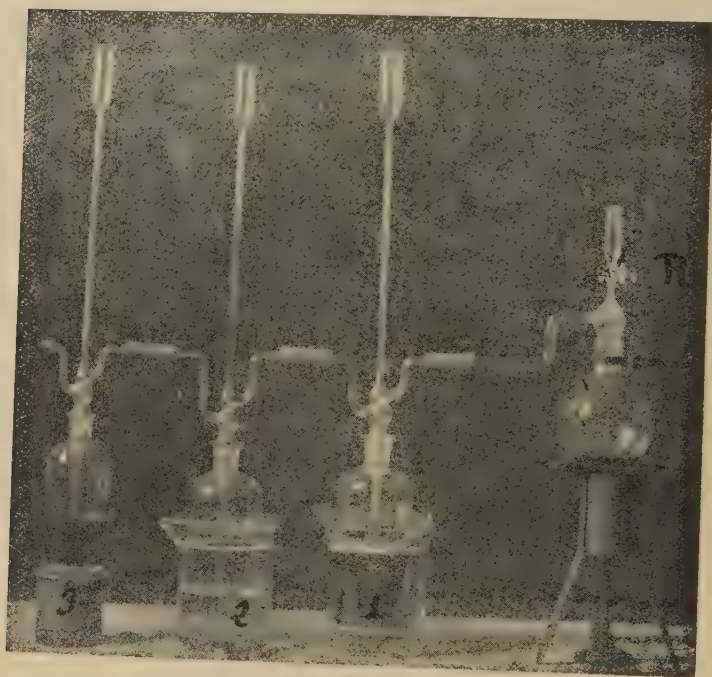
A cet effet, la destruction est effectuée, non pas au sein d'une capsule, mais dans un ballon, comme dans le procédé de M. Breteau.

De plus, le dispositif est conçu de manière à ce que l'on puisse récupérer les traces de substances toxiques éventuellement entraînées par le courant gazeux.

L'appareil est constitué par un ballon en pyrex ayant une capacité d'au moins 750 cc., à large col rodé. Ce col reçoit un système de bouchage en verre formé par un renflement à deux tubulures ; l'une, latérale, part du renflement (son diamètre est de 10 mm.); l'autre, verticale, traverse de part en part le renflement sous l'aspect d'un tube plus étroit, la partie supérieure de ce tube est surmontée d'un entonnoir à robinet, la partie inférieure plonge à peu près à mi-profondeur du ballon et se termine en biseau.

La tubulure latérale est reliée par un très large caoutchouc (un rodage serait préférable) avec un système comprenant trois flacons laveurs, dits de Dupré, reliés l'un à l'autre (voir fig. 1); les deux pre-

miers flacons sont à capacité d'un litre, le troisième étant de taille plus réduite. Le ballon est placé sur toile métallique au-dessus d'un bec Bunsen.



Appareil Safa.

Le flacon laveur n° 1 est destiné à condenser la plus grande partie des vapeurs d'acide nitrique, ainsi que les acides gras volatils qui pourraient échapper à la destruction.

On le garnit, au préalable, de 250 cc. d'eau environ et on le plonge dans un cristalliseur contenant de l'eau froide, afin de diminuer l'élévation de tempé-

rature dans le flacon et pour faciliter ainsi la condensation des vapeurs.

La vitesse du dégagement gazeux dans ce premier flacon permet de suivre l'opération et d'en contrôler en quelque sorte la marche régulière.

Le flacon n° 2 est identique au premier, il contient également 250 cc. d'eau et se trouve dans un cristalliseur; ce flacon reçoit l'excès des vapeurs d'acide nitrique et une partie des vapeurs nitreuses.

Enfin, le flacon n° 3 (dit flacon de sûreté), contient 150 à 200 cc. d'une solution aqueuse à 20 % de sulfate ferreux destiné à condenser intégralement les vapeurs nitreuses qui se dégagent dans le flacon.

L'opération peut être conduite de différentes manières : l'une, relativement très lente, s'applique plutôt à la destruction de faibles quantités de matières (25 à 30 gr.); l'autre, plus rapide, établie suivant les conseils de M. Kohn-Abrest, permet de détruire complètement à la fois 100 gr. de matières organiques ⁽¹⁾.

Premier mode opératoire. — On introduit dans le ballon « destructeur », en pyrex, 50 gr. de viscère broyés, 40 gr. d'acide nitrique pur et 10 cc. d'acide sulfurique pur. On relie le ballon par la tubulure du bouchon rodé aux flacons laveurs, et l'on ferme le

(1) Cette quantité n'est pas encore suffisante pour convenir à une méthode générale d'analyse toxicologique où l'on devrait pouvoir détruire à la fois au moins 300 à 400 grammes d'un échantillon moyen de viscères. Nous avons tout lieu de croire qu'avec un ballon de plus grande capacité, on y parviendra sans difficulté.

robinet R de l'entonnoir. Il suffit alors de chauffer le ballon à douce flamme (2 cm. de hauteur du bec Bünsen).

On observe un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et on modère le chauffage pour régler le dégagement gazeux dans le premier flacon laveur. On chauffe ainsi jusqu'à disparition de vapeurs nitreuses et apparitions de fumées blanches, la masse noircit, on cesse alors de chauffer et, pour éviter l'absorption, on rétablit la pression en ouvrant le robinet R surmontant le rodage.

Après quelques instants on ajoute, par l'entonnoir, 5 cc. d'acide nitrique pur; on ferme le robinet R et on chauffe légèrement; il se produit un nouveau dégagement de vapeurs nitreuses suivies de fumées blanches. Il est bon, alors, de modérer le chauffage pour éviter la carbonisation.

Le robinet R est ouvert de nouveau, et on recommence plusieurs fois la même opération, jusqu'à ce que l'on aboutisse à la destruction complète.

Cette fin de l'opération est indiquée par la teinte jaune très pâle du liquide encore chaud et qui, en refroidissant, doit devenir tout à fait incolore.

Au cas où, par ce procédé « lent », on se proposerait de détruire 100 gr. de viscères, il conviendrait d'effectuer l'opération en deux phases. La destruction commencée sur 50 gr. sera arrêtée quand le dégagement de vapeurs nitreuses aura cessé. On laisse alors refroidir complètement, et on ajoute la deuxième

portion de 50 gr., et on poursuit la destruction comme précédemment.

Deuxième mode opératoire. Procédé rapide. —

La destruction de la matière organique suivant le mode opératoire qui vient d'être indiqué, est parfois extrêmement longue et nécessite beaucoup d'acide nitrique (surtout s'il s'agit des intestins).

Sur les conseils de M. Kohn-Abrest, nous avons adopté le mode opératoire suivant :

On prélève 50 gr. de viscères broyés ou 100 gr., mais, dans ce cas, on effectuera leur première attaque par portion de 50 gr. comme il est indiqué ci-dessus. Chaque portion de 50 gr. est donc attaquée dans le ballon par 40 gr. d'acide nitrique et 10 cc. d'acide sulfurique; on chauffe, après cessation des vapeurs nitreuses et boursoufflement de la masse, on laisse refroidir, on ajoute 25 cc. d'acide nitrique et on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. Le résidu noircit ⁽¹⁾. A ce moment, on relie la tubulure libre du flacon n° 3 avec une trompe à eau, que l'on règle de manière à permettre une aspiration faible, juste suffisante pour vaincre la pression des vapeurs qui se dégagent dans le ballon « destructeur », et faciliter l'introduction

(1) C'est à ce moment, si l'on se propose de détruire 100 grammes de matières organiques, que l'on doit ajouter le deuxième échantillon de 50 grammes avec 10 cc. d'acide sulfurique et 40 grammes d'acide nitrique. On recommence alors les opérations ci-dessus décrites jusqu'à la phase indiquée.

(1) Cette partie du traitement n'est pas indispensable.

régulière par goutte à goutte de l'acide nitrique de l'entonnoir dans le ballon dont on maintient le chauffage; on ne tarde pas, dans ces conditions, à voir la masse s'éclaircir.

Lorsque le liquide sera presque incolore, on ajoutera d'un coup 5 cc. d'acide nitrique, et on augmentera le chauffage; il se dégage un dernier torrent de vapeurs nitreuses, puis, après refroidissement, le liquide devient complètement incolore.

Dans ces conditions, on peut détruire intégralement 100 grammes de matières organiques en deux heures, y compris les graisses, à quelques acides gras volatils près.

Le liquide résultant de la destruction peut être additionné d'un peu de sulfate d'ammoniaque et chauffé jusqu'à dégagement de fumées blanches ⁽¹⁾; on chasse ainsi les dernières traces d'acide nitrique; on complète à 100 cc. avec de l'eau, chaque centimètre cube correspond à 1 gr. de viscères.

Le liquide est laissé 24 heures en contact avec égal volume d'alcool pour séparer le plomb et en partie le bismuth. On filtre, l'alcool est chassé par la chaleur, on traite le liquide étendu d'un peu d'eau par un courant d'acide sulfureux, l'excès de gaz est enlevé par ébullition, et on fait passer dans le liquide un courant lent d'hydrogène sulfuré, puis le précipité est traité par les méthodes générales.

On procède ensuite au contrôle pour rechercher dans le 1^{er} flacon laveur les métaux volatils susceptibles d'être entraînés par les vapeurs nitreuses ou

sous l'influence de la chaleur dégagée lors de la destruction.

Le flacon laveur n° 1 renferme de l'acide azotique, de l'acide azoteux, de l'acide sulfurique et quelquefois des matières grasses qui ont distillé, ces dernières sont séparées par filtration ou centrifugation.

La partie filtrée placée dans une capsule est additionnée d'environ 5 cc. d'acide sulfurique et chauffée au bain-marie jusqu'à disparition d'acide nitrique ou nitreux; on dilue avec de l'eau, on traite par un courant d'acide sulfureux, on chasse l'excès de ce gaz par ébullition et on fait barbotter dans le liquide ainsi obtenu un courant lent d'hydrogène sulfuré.

On retrouve de cette manière l'arsenic ou le mercure ⁽¹⁾ entraîné.

Comme on l'a vu lors de la description de l'appareil, le flacon n° 3 (flacon de sûreté) renferme une solution de sulfate ferreux à 20 %.

Le bioxyde d'azote, en effet, est absorbé par le sulfate ferreux (Pélicot) ⁽²⁾, la solution prend rapidement une coloration brune.

Gay ⁽³⁾ a montré que la quantité de bioxyde d'azote absorbée est indépendante du degré de dilution de la solution, elle varie avec la température et la pression, et est proportionnelle à la quantité de fer au minimum que cette solution renferme.

(1) On verra, plus loin, que les trois quarts du mercure se trouvent entraînés dans le premier flacon laveur.

(2) PELIGOT, *Ann. de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 17.

(3) GAY, *Thèse de Doct. ès-Sc., Fac. de Paris*, 1885.

La solubilité du bioxyde varie suivant une loi qui se rapproche beaucoup de la loi de solubilité du gaz ammoniac dans l'eau.

De plus, le sulfate ferreux absorbe complètement le bioxyde d'azote en donnant, suivant la température, le composé :

2 (So⁴ Fe) Azo (Périgot);

3 (So⁴ Fe) Azo (Gay).

On ne peut utiliser la potasse pour absorber le bioxyde, car il y a décomposition, le bioxyde donne du protoxyde, de l'azotite de potassium et de l'eau, comme l'indique l'équation suivante :



TROISIEME PARTIE

Application du procédé en présence de métaux toxiques

Dans le cas spécial de recherche des cacodylates dans les viscères, le procédé Ogier, ainsi que celui de Denigés, n'aboutissent pas à une destruction complète de la molécule cacodylique ⁽¹⁾.

En employant en premier lieu notre procédé à la recherche du cacodylate, nous en réalisons la destruction, vérifiée par le dosage de l'arsenic.

Une deuxième recherche nous avons conduit à un résultat presque négatif. En étudiant alors la destruction pas à pas, nous croyons que le mode de chauffage joue, dans ce cas, un rôle capital.

En effet, on observe lors de l'opération, après la cessation de dégagement de vapeurs nitreuses et apparitions de fumées blanches, considérées alors

(1) *Traité de Chimie Toxicologique*, 2^e édition, OGIER et KOHN-ABREST, Tome I, p. 613. Voir CONIVER, *Thèse Doct. ph. de Nancy*, 1922.

comme vapeurs d'acide sulfurique, que la destruction est incomplète. Ces fumées sont probablement produites par la distillation d'acides gras non volatils; ce n'est qu'en poursuivant l'expérience, c'est-à-dire en continuant le chauffage que ces fumées disparaissent pour céder la place aux fumées blanches, cette fois d'acide sulfurique, la destruction de cacodylate est alors complète.

Les premières fumées blanches produites vers la fin de la destruction, prises précédemment pour fumées d'acide sulfurique, ne sont, en réalité, guère solubles dans l'eau. Tandis que les vapeurs d'acide sulfurique, qui se dégagent quand on poursuit le chauffage, sont intégralement absorbées et produisent dans le ballon destructeur un vide partiel.

A la fin de l'opération, on ne doit pas négliger, pour éviter l'absorption, d'ouvrir le robinet R, les tubulures verticales des flacons laveurs devant être bouchées.

Nous avons contrôlé la valeur du procédé de destruction, en mélangeant à des matières viscérales des doses variées de dérivés arsenicaux de toutes espèces : acide arsénieux, novarsénobenzol, arrhéнал cacodylate de soude.

L'arsenic a été recherché dans le liquide résultant de la destruction par les procédés usités au Laboratoire de Toxicologie. L'arsenic est recueilli, soit sous forme d'anneau dans l'appareil de Marsh, lesquels ont été pesés si possible, sinon dissous dans de l'iode, et on a titré la quantité absorbée.

D'autre part, nous avons également vérifié le procédé en ajoutant aux viscères du cacodylate de mercure, des quantités variables de bichlorure de mercure, des sels de bismuth, de plomb, etc... Les métaux ont été recherchés et dosés par les procédés du Laboratoire de Toxicologie.

Les résultats de ces nombreux essais sont consignés dans les tableaux suivants :

Etude sur la recherche d'arsenic, acide arsénieux, dans des viscères, par notre procédé de destruction.

Diverses expériences	Viscères avec graisses	Gr. As introduit	G. As trouvé
A	25	0.003	0.00286
B	25	0.001	0.00094
C	25	0.0005	0.000465
D	25	0.0001	0.000093
E	25	0.00005	0.0000476

Même recherche sur l'échantillon séparé de la graisse.

Diverses expériences.	Viscères séparés de la matière grasse.	As introduit.	As trouvé.
A	100	0.003	0.0027
B	100	0.001	0.00084
C	100	0.0005	0.0004
D	100	0.0001	0.00009
E	100	0.00005	0.000045

Recherche d'arsenic dans des viscères contenant du Cadodylate de soude, par notre procédé de destruction.

	Viscères avec graisses.	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.
A	25	0.003	0.0026
B	25	0.001	0.00093
C	25	0.0005	0.00045
D	25	0.0001	0.000875
E	25	0.00005	0.000045

Même recherche sur l'échantillon séparé de la matière grasse.

	Viscères séparés des graisses.	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.	Diff. pertes
A	100	0.003	0.0023	0.0007
B	100	0.001	0.0008	0.0002
C	100	0.0005	0.00042	0.00008
D	100	0.0001	0.000085	0.000015

Recherche d'arsenic dans un des viscères
contenant de l'Arhénal, par notre procédé de destruction.

	Viscères avec graisses.	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.
A	25	0.003	0.0029
B	25	0.001	0.00096
C	25	0.0005	0.00048
D	25	0.0001	0.000088
E	25	0.00005	0.000048

Même recherche sur un échantillon séparé
des matières grasses.

	Viscères séparés des graisses.	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.	Diff. perte.
A	100	0.003	0.0027	0.0003
B	100	0.001	0.00088	0.00012
C	100	0.0005	0.00045	0.00005
D	100	0.0001	0.00009	0.00001
E	100	0.00005	0.000046	0.000004

Recherche d'arsenic dans des viscères contenant
du Dioxydiaminoarsenobenzol méthylène sulfoxylate de soude
par notre procédé de destruction.

	Viscères avec graisses.	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.
A	25	0.003	0.00287
B	25	0.001	0.000955
C	25	0.0005	0.000049
D	25	0.0001	0.000090
E	25	0.00005	0.000046

Même recherche sur l'échantillon séparé de la matière grasse

	Viscères séparées de la	Arsenic introduit.	Arsenic trouvé.
A	100	0.003	0.0024
B	100	0.001	0.00082
C	100	0.0005	0.00042
D	100	0.0001	0.000087
E	100	0.00005	0.000045

Recherche du mercure⁽¹⁾ dans les viscères, par notre procédé de destruction.

	Viscères avec graisses,	Mercure introduit.	Mercure trouvé.
A	25	0.01	0.0097
B	25	0.005	0.0048
C	25	0.001	0.00098
D	25	0.0005	0.00049
E	25	0.0001	0.0000878

Même recherche sur les viscères séparées de la matière grasse.

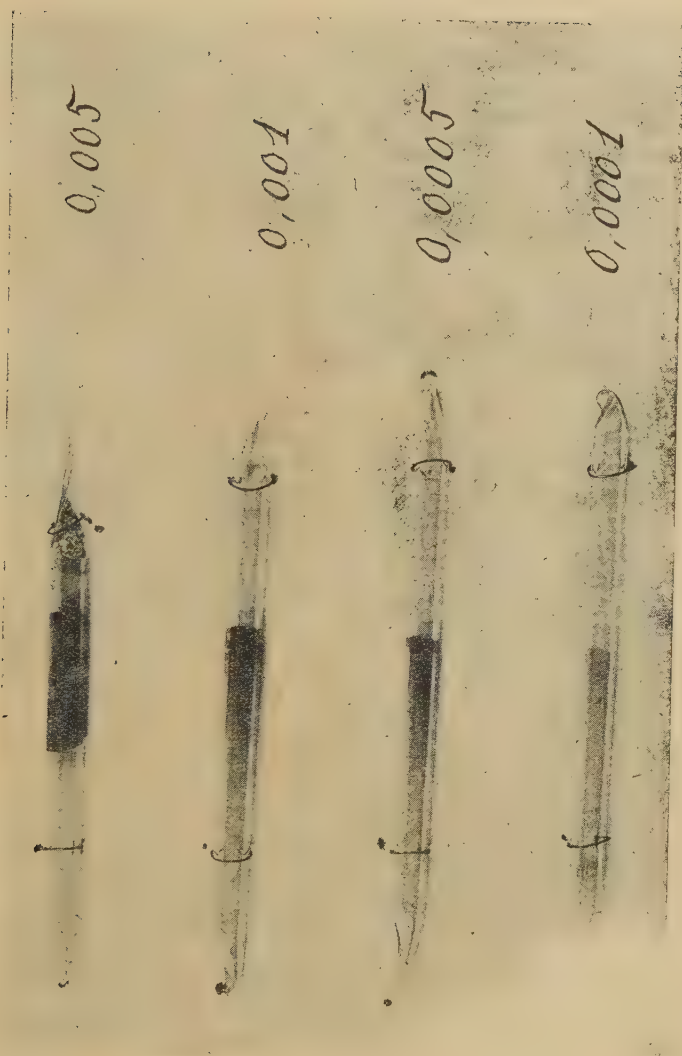
	Viscères séparés de la matière grasse.	Mercure introduit.	Mercure trouvé.
A	100	0.01	0.009
B	100	0.005	0.0043
C	100	0.001	0.0008
D	100	0.0005	0.00040
E	100	0.0001	0.00006

(1) Une très grande partie du mercure, les trois quarts environ, passent dans le premier flacon laveur, où il convient de le rechercher par le procédé indiqué page 45.

Les chiffres ci-dessus expriment donc le mercure total, celui qui reste dans le ballon, et celui qui est entraîné dans le flacon laveur.

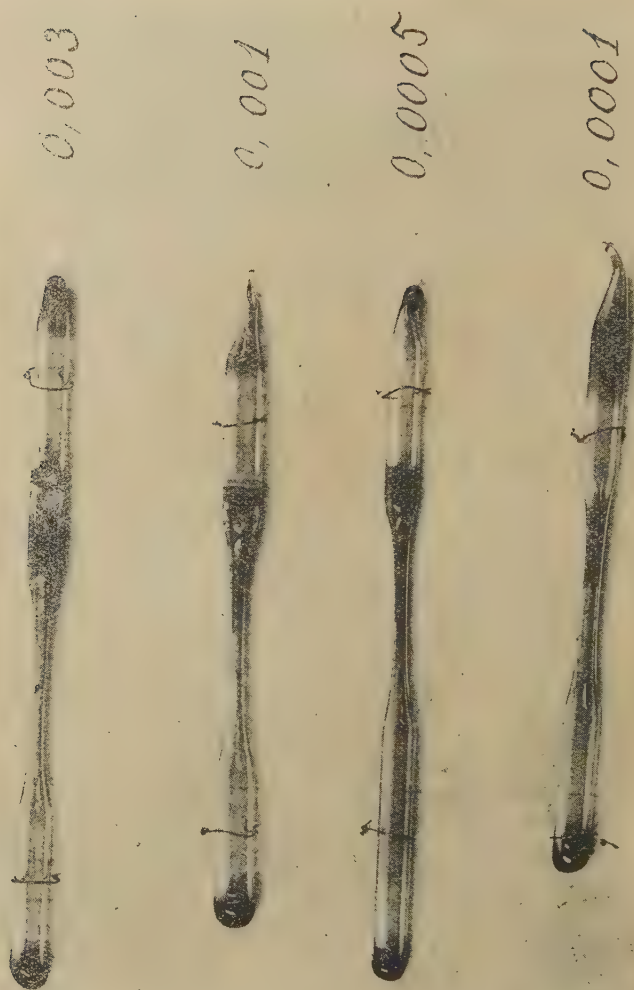
**Recherche des métaux toxiques (arsenic, mercure, plomb),
ajoutés à des viscères suivant des proportions variables
et recherchés par le procédé cité.**

Expériences.	Arsenic introduit	Arsenic trouvé.	Mercuré introduit.	Mercuré trouvé.	Plomb introduit.	Plomb trouvé.
A	0.003	0.002995	0.01	0.0096	0.01	0.0098
B	0.001	0.000997	0.005	0.0047	0.005	0.00493
C	0.0005	0.000496	0.001	0.00095	0.001	0.00097
D	0.0001	0.000099	0.0005	0.00045	0.0005	0.00048



Anneaux d'Iodure de Mercure

obtenu avec le mercure isolé par notre mode de destruction de viscères contenant diverses proportions de mercure



Anneaux d'Arsenic.
provenant de notre mode de destruction de viscères contenant
des cacodylates en proportion variable.

RESUME ET CONCLUSIONS

1° Les procédés de destruction des matières organiques présentent divers inconvénients. Les uns n'aboutissent pas à la destruction intégrale; d'autres mettent en œuvre des quantités trop considérables de réactifs; enfin, d'autres encore sont la cause de déversement de vapeurs irrespirables dans les laboratoires.

2° Nous avons, à notre tour, cherché par un emploi aussi judicieux que possible de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique à réaliser, la destruction intégrale de la matière organique, sans perte d'arsenic et sans dégagement de vapeurs dans l'atmosphère.

3° Nous sommes parvenu à détruire, en deux heures, 100 gr. de viscères, sans qu'il reste autre chose que 25 cc. d'une solution sulfurique, complètement incolore, où même le cacodylate se trouve détruit.

4° Il serait désirable toutefois que la destruction puisse être effectuée non pas sur 100 gr., mais sur au

moins 400 gr. de viscères. Nous espérons, par l'emploi d'un ballon plus grand, arriver à ce résultat, très important au point de vue de l'établissement d'une marche générale perfectionnée de l'expertise toxicologique.

VU ET BON A IMPRIMER,
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
D^r L. BRUNTZ.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
CH. ADAM,
Membre de l'Institut.

Imprimerie spéciale de la Librairie LE FRANÇOIS
91, boulevard Saint-Germain, Paris.
